

Strukturchemische Untersuchungen in der Reihe der Thiazolverbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

LAZARE HERZFELD

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1955



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Strukturchemische Untersuchungen in der Reihe der Thiazolverbindungen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

LAZARE HERZFELD

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1955

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 6. Juli 1954.

Prof. Dr. *E. Baldinger*
Dekan.

Herrn *Lazare Herzfeld* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Juli 1954 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 6. Juli 1954 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

„*Strukturchemische Untersuchungen in der Reihe
der Thiazolverbindungen*“

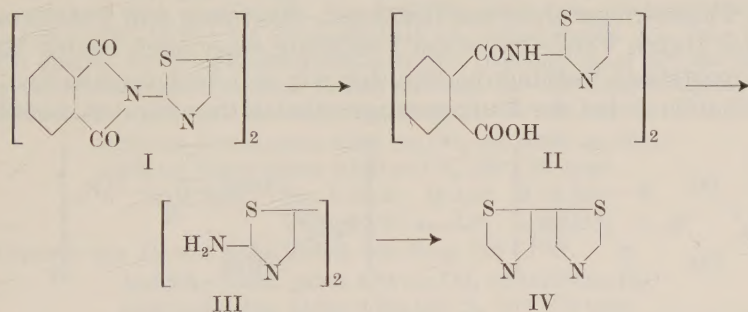
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anorgan.-Chem. Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über 5,5'-Dithiazolyl

Von den sechs möglichen isomeren Dithiazolylen sind bisher fünf dargestellt worden¹⁾. Da uns die physikalischen, insbesondere die optischen Eigenschaften der Verbindungen dieser Reihe interessierten, haben wir das noch fehlende 5,5'-Dithiazolyl (IV) hergestellt. Eine Möglichkeit zu dessen Synthese war durch die interessante Arbeit von *H. Beyer & A. Kreutzberger*²⁾ gegeben (Bildung von 2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III) sowie einiger in 4,4'-Stellung substituierter Derivate durch Umlagerung von Hydrazothiazolen beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und anschliessende saure Verseifung der erhaltenen Diphthalimidoverbindungen). Unter Benützung dieser Arbeitsweise stellten wir aus 2,2'-Hydrazothiazol das 2,2'-Diphthalimido-5,5'-dithiazolyl (I) her, dessen Verseifung zu 2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III) wir jedoch in zwei Stufen – zuerst alkalisch zur o-Carboxybenzoylverbindung II und dann sauer zum freien Amin³⁾ – mit 45 % Ausbeute durchführten.



Das Diamin III wurde nun diazotiert⁴⁾ und die Bis-diazoniumlösung mit unterphosphoriger Säure behandelt, wobei das gesuchte 5,5'-Dithiazolyl (IV) vom Smp. 94–95° in einer Ausbeute von 37 % erhalten wurde.

¹⁾ 2,2'-Dithiazolyl: *H. Erlenmeyer & E. H. Schmid*, *Helv.* **22**, 698 (1939); 4,4': *H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939); 2,4': *H. Erlenmeyer, O. Weber, P. Schmidt, G. Küng, Chr. Zinsstag & B. Prijs*, *Helv.* **31**, 1142 (1948); 2,5': *W. Traupel, M. Erne & E. Sorkin*, *Helv.* **33**, 1960 (1950); 4,5': *H. Erlenmeyer & J. Ostertag*, *Helv.* **31**, 26 (1948).

²⁾ *B.* **84**, 518 (1951).

³⁾ Vgl. *Th. Posner*, *B.* **26**, 1856 (1893).

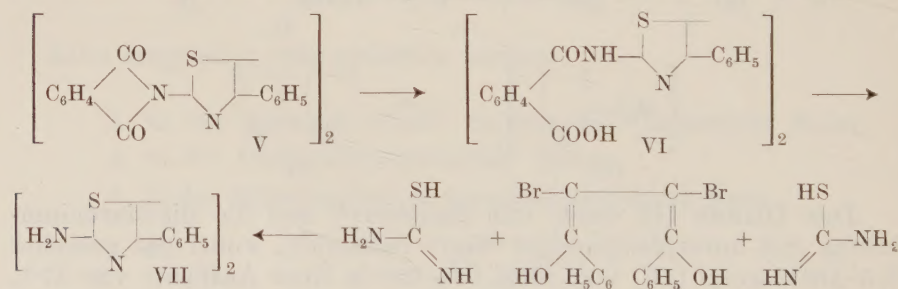
⁴⁾ Vgl. auch *H. Beyer & A. Kreutzberger*, *B.* **85**, 333 (1952); zur Methode siehe *H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser*, *Helv.* **25**, 515 (1942).

Das UV.-Absorptionsspektrum des 5,5'-Dithiazolyls¹⁾ in Äthanol zeigte zwei Maxima bei 231 und 289 m μ .

Da im Ausgangsmaterial 2,2'-Hydrazothiazol ausser den 5-Stellungen auch noch die 4-Stellungen der Thiazolkkerne unbesetzt sind, könnte, wie schon *Beyer & Kreutzberger*²⁾ bemerken, bei der Umlagerung auch eine 4,4'- oder eine 4,5'-Bindung entstehen, Möglichkeiten, die von diesen Autoren aus Analogiegründen und auf Grund theoretischer Überlegungen als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden³⁾. Der Abbau der Aminogruppen erlaubte uns nun, diese Vermutung sicherzustellen durch den Nachweis, dass es sich bei der von uns erhaltenen Verbindung weder um das 4,4'- noch um das 4,5'-Dithiazolyl handelt. Während ersteres schon auf Grund des verschiedenen Smp. (170—171°) nicht mit der neuen Verbindung identisch sein konnte, ergab eine Mischprobe von authentischem 4,5'-Dithiazolyl²⁾ vom Smp. 93—94° mit der aus 2,2'-Hydrazothiazol erhaltenen Verbindung eine deutliche Smp.-Depression.

Mit Pikrinsäure gab 5,5'-Dithiazolyl ein Dipikrat vom Smp. 169—170°, während 4,5'-Dithiazolyl ein bereits von *H. Erlenmeyer & J. Ostertag*⁴⁾ beschriebenes Monopikrat vom Smp. 153—155° bildet, wie wir durch weitere Analysen bestätigen konnten.

*H. Erlenmeyer & K. Menzi*⁵⁾ hatten bereits früher einige der von *Beyer & Kreutzberger* beschriebenen Umlagerungsprodukte durch direkten Thiazolringschluss aus Dihalogen-diketonen und Thioharnstoff erhalten. Durch Vergleich zweier Präparate einer nach beiden Methoden dargestellten Verbindung konnten wir nun noch nachweisen, dass der Thiazolkern bei der Umlagerungsreaktion unverändert bleibt.



Wir lagerten zu diesem Zweck nach *Beyer & Kreutzberger*²⁾ 4,4'-Diphenyl-2,2'-hydrazothiazol zu 2,2'-Diphtalimido-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (V) um, das wir analog wie oben über das Zwischenprodukt

¹⁾ Aufgenommen an der organisch-chemischen Anstalt von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Unicam-Spektrophotometer Mod. SP 500.

²⁾ B. **84**, 518 (1951).

³⁾ Vgl. auch *H. Beyer & A. Kreutzberger*, B. **85**, 333 (1952).

⁴⁾ Nach *H. Erlenmeyer & J. Ostertag*, Helv. **31**, 26 (1948), dargestellt.

⁵⁾ Helv. **31**, 2065 (1948).

VI in guter Ausbeute zu 2,2'-Diamino-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (VII) vom Smp. 251—252° (korr.) verseiften. Dieselbe Verbindung, nach *Erlenmeyer & Menzi*¹⁾ aus Dibrom-dibenzoyläthylen und Thioharnstoff dargestellt, zeigte nach sorgfältiger Reinigung den gleichen Smp.²⁾ und Misch-Smp.

Experimenteller Teil.

2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III). 57 g 2,2'-Diphtalimido-5,5'-dithiazolyl (I) werden mit einer Lösung von 19 g NaOH in 500 cm³ Wasser 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei eine dunkelbraune Lösung entsteht. Diese wird mit 600 cm³ konz. HCl versetzt und 4 Std. am Rückfluss gekocht, wobei der zunächst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung geht. Man entfärbt nun mit Tierkohle und macht mit konz. NaOH alkalisch. Man erhält so 11 g (45% d.Th.) rohes Diamin. Zur Analyse wurde aus Pyridin umkristallisiert. Mikrokristallines Pulver, das bei ca. 300° verkohlt, ohne zu schmelzen.

3,757 mg Subst. gaben 5,009 mg CO₂ und 1,010 mg H₂O

1,740 mg Subst. gaben 0,440 cm³ N₂ (25°, 738 mm)

C₆H₆N₄S₂ Ber. C 36,35 H 3,05 N 28,26%

Gef. „ 36,38 „ 3,01 „ 28,13%

5,5'-Dithiazolyl (IV). 4 g 2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III) werden unter Erwärmen in 60 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) gelöst, und die Lösung wird auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 20 cm³ Salpetersäure (d = 1,4) wird mit 3 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser bei -10° diazotiert. Die so erhaltene, viskose Bis-diazolösung wird auf einmal zu 40 cm³ unterphosphoriger Säure (d = 1,3) gegeben. Nach 12 Std. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man verdünnt mit 200 cm³ Wasser und neutralisiert mit 200 cm³ konz. NH₃ (d = 0,91). Die Lösung wird ausgeäthert, der Ätherextrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der kristallin erstarrende Rückstand liefert aus Ligroin 1,25 g (37% d.Th.) 5,5'-Dithiazolyl (IV) in gelben Nadeln vom Smp. 90—94°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert (Badtemperatur 85°) und mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 94—95°, die sich langsam gelblich färben; Misch-Smp. mit 4,5'-Dithiazolyl vom Smp. 93—94°: 66—82°.

3,878 mg Subst. gaben 6,096 mg CO₂ und 0,800 mg H₂O

5,320 mg Subst. gaben 0,800 cm³ N₂ (26°, 731 mm)

C₆H₄N₂S₂ Ber. C 42,83 H 2,40 N 16,65%

Gef. „ 42,90 „ 2,31 „ 16,51%

Dipikrat: aus Alkohol gelbe Nadeln vom Smp. 169—170°.

4,440 mg Subst. gaben 5,58 mg CO₂ und 0,75 mg H₂O

4,940 mg Subst. gaben 0,790 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C₁₈H₁₀O₁₄N₈S₂ Ber. C 34,51 H 1,61 N 17,89%

Gef. „ 34,30 „ 1,89 „ 17,78%

Monopikrat des 4,5'-Dithiazolyls: nach Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 153—155°.

4,370 mg Subst. gaben 5,842 mg CO₂ und 0,660 mg H₂O

3,700 mg Subst. gaben 0,578 cm³ N₂ (20°, 735 mm)

C₁₂H₇O₇N₅S₂ Ber. C 36,27 H 1,78 N 17,63%

Gef. „ 36,48 „ 1,69 „ 17,60%

2,2'-Diamino-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (VII). a) Nach *Beyer & Kreutzberger*: 8 g 2,2'-Diphtalimido-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (V) werden durch Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Lösung von 2 g NaOH in 50 cm³ Wasser gelöst. Beim Zusatz

¹⁾ L. c.

²⁾ *H. Erlenmeyer & K. Menzi*, l. c., geben 220—221° an, *H. Beyer & A. Kreutzberger*, l. c., 247—248°.

von 50 cm³ konz. HCl fällt ein öliges Harz aus, das nach 4stündigem Kochen der Lösung am Rückfluss kristallin erstarrt. Nach dem Abkühlen wird mit konz. NaOH alkalisch gemacht und die gelbe Kristallmasse abgesaugt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser-Dioxan erhält man 2,5 g (50% d.Th.) der Base vom Smp. 218–238°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Dioxan ist das Diamin analysenrein: farblose Stäbchen vom Smp. 251–252° (korr.). An der Luft färbt es sich allmählich gelb.

b) Nach *Erlenmeyer & Menzi*: die Kondensationsreaktion wurde genau nach den Angaben dieser Autoren durchgeführt. Da das Reaktionsprodukt jedoch in konz. HCl nur sehr schwer löslich ist, wurde es zur Aufarbeitung mit 2-n. HCl erwärmt, warm filtriert und das Filtrat mit NaOH alkalisch gemacht. Der ausgefallene gelbliche Niederschlag wurde abgenutscht, sorgfältig getrocknet und zur Entfernung von Schwefel kurz mit CS₂ aufgeköcht. Der Rückstand wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert, mit Äther gewaschen und nochmals umkristallisiert. Die so erhaltene Verbindung erwies sich auf Grund von Smp., Kristallform und Misch-Smp. als identisch mit dem unter a) beschriebenen Präparat.

Die Analysen verdanken wir z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der organisch-chemischen Anstalt (*E. Thommen*).

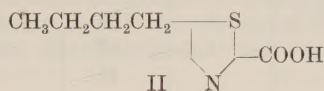
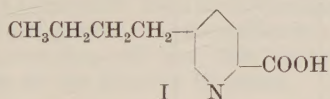
SUMMARY.

The synthesis of 5,5'-bithiazole is described.

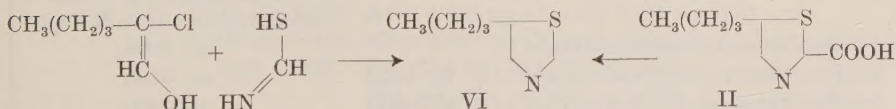
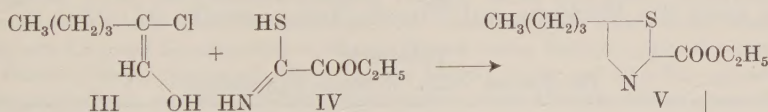
Über das Thiazol-Isostere der Fusarinsäure

Fusarinsäure wurde erstmals 1934 von *T. Yabuta, K. Kambe & T. Hayashi*¹⁾ in *Fusarium heterosporum* *Nees*, einem Erreger der Bakanaëkrankheit des Reises in Japan, nachgewiesen. Bereits diese Autoren nahmen an, dass diesem Welketoxin die Struktur einer 5-Butyl-picolinsäure zukommt. In jüngster Zeit konnten *E. Gäumann, S. Naef-Roth & H. Kobel*²⁾ zeigen, dass Fusarinsäure auch von anderen *Fusarium*-Arten gebildet wird. Gleichzeitig wurde von *Pl. A. Plattner, W. Keller & A. Boller*³⁾ bestätigt, dass Fusarinsäure mit 5-n-Butyl-picolinsäure (I) identisch ist. Ein synthetisch gewonnenes Präparat stimmte auch in seinen biologischen Eigenschaften mit der natürlichen Fusarinsäure überein.

Es war nun von Interesse, die bekannte Ähnlichkeit zwischen dem Pyridin- und dem isosteren Thiazolkern auch an diesem Beispiel zu überprüfen. Wir synthetisierten zu diesem Zweck die noch unbekannte 5-n-Butyl-thiazol-2-carbonsäure (II).



Den Äthylester V dieser Säure erhielten wir in einer Ausbeute von 65 % d. Th. durch Kondensation von α -Chlorcapronaldehyd (III) – dargestellt durch Chlorierung von Capronaldehyd mit Sulfurylchlorid – mit Thio-oxaminsäure-äthylester (IV).



Verseifung des Esters V mit alkoholischer KOH und Behandlung des so erhaltenen Kaliumsalzes mit konz. H_2SO_4 ergab die freie Säure

¹⁾ J. Agr. Chem. Soc. Japan **10**, 1059 (1934); Chem. Abstr. **29**, 1132 (1937).

²⁾ Phytopatholog. Z. **20**, 1 (1952).

³⁾ Wir danken Herrn Prof. *Pl. A. Plattner* für die Mitteilung dieser noch unveröffentlichten Ergebnisse auch an dieser Stelle bestens.

II vom Smp. 80–81°, die sehr leicht unter Bildung von 5-n-Butylthiazol (VI) decarboxyliert. Zum Vergleich wurde letzteres auch direkt aus α -Chlorcapronaldehyd und Thioformamid dargestellt.

Mit konz. NH_3 erhielt man aus dem Ester V das entsprechende Amid und durch Umsatz mit Hydrazinhydrat das entsprechende Hydrazid.

Die Prüfung einer wässrigen Lösung der 5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure (II) auf ihre Welkwirkung, welche am Institut für spezielle Botanik der Eidg. Techn. Hochschule (Prof. E. Gäumann) von Frau Dr. S. Naef-Roth ausgeführt wurde¹⁾, ergab die in Tab. 1 angeführten Resultate. Die zur Erreichung der Welkwirkung 1,5²⁾, die als Vergleichsbasis gewählt wurde, benötigte Menge dieser Säure entspricht ungefähr der zur Erzielung der gleichen Wirkung erforderlichen Menge von 158 mg/kg Fusarinsäure. Von Interesse ist, dass qualitative Unterschiede vorhanden sind, indem die Fusarinsäure nicht nur die Blätter, sondern auch die Stengel beeinflusst, während die Thiazolverbindung nur eine Blattschädigung hervorruft.

Tabelle 1.

Welkwirkung der 5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure.

Konz. mol.	pH der Lösung	Dosis mg/kg	Welkwirkung an Tomaten- sprossen (Mittel aus 15 Pflanzen) ²⁾		Für Welkwirkung 1,5 ²⁾ benötigte Menge (ber.)
			Blatt	Stengel	
2.10 ⁻³	4,5	185	2,9	0	140 mg/kg
		92	0,9	0	
		46	0	0	
	6,5	185	2,2	0	160 mg/kg
		92	0,3	0	
		46	0	0	

Von dem erwähnten Amid der 5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure wurde noch die Wirkung auf Tbc-Kulturen ermittelt³⁾ (Tab. 2).

Tabelle 2.

Tbc Stamm Vallée, Kirchner-Nährlösung.

	Total hemmende Grenz- konzentration nach 21 Tagen
5-n-Butylthiazol-2-carbonsäureamid	m/ 5000
5-n-Butylthiazol-2-carbonsäureamid + Co ⁺⁺ m/ 5000 . .	m/ 5000
5-n-Butylthiazol-2-carbonsäureamid + Cu ⁺⁺ m/20000 . .	m/20000

¹⁾ Wir möchten Herrn Prof. Gäumann sowie Frau Dr. Naef-Roth auch an dieser Stelle für die Durchführung der biologischen Prüfung bestens danken.

²⁾ Mit 1 wird die geringste, mit 4 die totale Schädigung bezeichnet. Näheres siehe E. Gäumann, S. Naef-Roth & H. Kobel, l. c.

³⁾ Wir danken Herrn Dr. W. Roth, Hygienische Anstalt der Universität Basel, bestens für die Durchführung dieser Prüfung.

Experimenteller Teil.

5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure-äthylester (V). 20 g Capronaldehyd wurden tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit 27 g Sulfurchlorid versetzt¹⁾, wobei die Temperatur zwischen 25–28° gehalten wurde. Sodann wurde 2½ Std. weitergerührt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit ges. Kochsalzlösung neutral gewaschen. Rohausbeute 20 g = 74% d. Th. Zur Reinigung wurde der α -Chlorcapronaldehyd im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an gereinigtem Aldehyd vom Sdp. 51–53°/11 mm betrug 13 g (48%)²⁾.

9 g α -Chlorcapronaldehyd wurden mit 10 g fein pulverisiertem Thio-oxaminsäure-äthylester auf dem Wasserbad erhitzt³⁾. Nach ca. 10 Min. trat unter heftigem Schäumen Kondensation ein, wobei sich sofort ein weisses, mit NH_4Cl verunreinigtes Reaktionsprodukt ausschied. Nach insgesamt 3½ stündigem Erhitzen wurde abgekühlt, mit wässrigem NaHCO_3 versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei der 5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure-äthylester (V) als schwach gelbliche Flüssigkeit bei 156–158°/11 mm destillierte. Rohausbeute 9,2 g (65%).

5-n-Butylthiazol-2-carbonsäureamid. Der Ester V wurde in der 5fachen Menge Alkohol gelöst und mit einem Überschuss an konz. wässrigem Ammoniak versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° kristallisierten feine, z. T. über 2 cm lange, farblose Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das Amid den Smp. 135–137°.

3,980 mg Subst. gaben 7,58 mg CO_2 und 2,44 mg H_2O

4,650 mg Subst. gaben 0,630 cm³ N_2 (24°, 744 mm)

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ Ber. C 52,15 H 6,56 N 15,21%

Gef. „ 51,98 „ 6,86 „ 15,24%

5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure-hydrazid. Eine Lösung des Esters V in Alkohol wurde mit einem Überschuss von Hydrazinhydrat versetzt und auf dem Wasserbad kurz aufgeköcht. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° kristallisierten farblose Plättchen aus. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol-Wasser konnten daraus zwei Substanzen vom Smp. 85° bzw. 238° erhalten werden. Das Hauptprodukt vom Smp. 85° erwies sich als das gesuchte Hydrazid.

4,917 mg Subst. gaben 8,69 mg CO_2 und 2,86 mg H_2O

4,030 mg Subst. gaben 0,768 cm³ N_2 (23°, 731 mm)

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$ Ber. C 48,22 H 6,58 N 21,09%

Gef. „ 48,22 „ 6,51 „ 21,13%

5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure (II). 8 g Ester wurden mit 24 cm³ 10-proz. alkoholischer KOH bei Zimmertemperatur verseift, wobei sich unter Erwärmung das Kaliumsalz in weissen Plättchen ausschied. Zur Darstellung der freien Säure wurde eine Lösung von 2,5 g des Kaliumsalzes in 20 cm³ Wasser unter Rühren in 10 cm³ eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetropft. Die erhaltene Lösung wurde auf 50 g Eis gegossen und die ausgeschiedenen weissen Kristalle abgenutscht. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin lag der Smp. bei 80–81° (Decarboxylierung).

4,314 mg Subst. gaben 8,190 mg CO_2 und 2,345 mg H_2O

3,309 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N_2 (19°, 735 mm)

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ Ber. C 51,88 H 5,99 N 7,56%

Gef. „ 51,81 „ 6,08 „ 7,52%

Die Säure decarboxyliert bei längerem Aufbewahren schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von 5-n-Butylthiazol (VI).

¹⁾ K. Ganapathi, M. V. Shirsat & C. V. Deliwala, Proc. Indian Acad. Sci. **14A**, 630 (1941).

²⁾ Zur Darstellung und zum Nachweis α -halogenierter Aldehyde vgl. auch A. Krattiger, Bl. **1953**, 222.

³⁾ Vgl. H. Erlenmeyer & P. Schmidt, Helv. **29**, 1957 (1946).

Decarboxylierung zu 5-n-Butylthiazol. 5-n-Butylthiazol-2-carbonsäure (II) wurde längere Zeit bei 40° stehengelassen, wobei langsam Decarboxylierung eintrat. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Es schieden sich gelbe Plättchen aus, Smp. 100° nach Umkristallisieren aus Alkohol; Misch-Smp. mit dem unten beschriebenen, aus 5-n-Butylthiazol (VI) erhaltenen Pikrat, ebenso.

5-n-Butylthiazol (VI). 15 g α -Chlorcapronaldehyd (III) in 100 cm³ Äther wurden mit einer Lösung von 10 g Thioformamid in 150 cm³ Äther versetzt, wobei sich die Lösung unter schwacher Erwärmung zu trüben begann. Es wurde 10 Min. am Rückfluss erhitzt und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert; das Butylthiazol destillierte als farblose Flüssigkeit bei 79°/11 mm über. Ausbeute 6,1 g (39%).

4,968 mg Subst. gaben 10,84 mg CO₂ und 3,55 mg H₂O

4,780 mg Subst. gaben 0,414 cm³ N₂ (23°, 738 mm)

C₇H₁₁NS Ber. C 59,53 H 7,85 N 9,92%

Gef. „ 59,55 „ 8,00 „ 9,69%

Pikrat: Aus 5-n-Butylthiazol in Alkohol mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung gelbe Plättchen vom Smp. 100° nach Umkristallisieren aus Alkohol.

3,974 mg Subst. gaben 6,15 mg CO₂ und 1,42 mg H₂O

5,100 mg Subst. gaben 0,690 cm³ N₂ (25°, 737 mm)

C₁₃H₁₄O₇N₄S Ber. C 42,16 H 3,81 N 15,13%

Gef. „ 42,24 „ 3,99 „ 15,03%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

5-n-Butylthiazole-2-carboxylic acid was synthesized and its activity as a wilting toxin was investigated.

Curriculum vitae

Ich, *Lazare Herzfeld*, wurde am 5. Mai 1925 als Sohn des Jakob Herzfeld, Kaufmann, von Basel, und seiner Gattin Rosa, geb. Selzer, in Basel geboren.

Ich besuchte die Primarschule und trat 1936 in das Realgymnasium ein, wo ich im Frühjahr 1946 das Maturitätsexamen bestand.

Im Wintersemester 1946/47 immatrikulierte ich mich an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich mit Chemie als Hauptfach. Ich absolvierte dort das anorganische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. W. D. Treadwell und erlangte im Frühjahr 1948 das 1. Vordiplom in den Fächern anorganische Chemie, aliphatische Chemie und Mathematik. Im Mai 1949 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich in das organisch-chemische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. T. Reichstein eintrat. Dieses Praktikum schloss ich im Juni 1951 mit den Vorexamina in organischer und Farbenchemie ab.

Die Nebenfachexamina in physikalischer Chemie, Mineralogie und Mathematik legte ich im Januar 1952, Februar 1952 und November 1953 ab.

Im Januar 1952 begann ich die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Seit dem Sommersemester 1952 bin ich als Unterrichtsassistent an der Anorganisch-Chemischen Anstalt tätig.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: In Zürich H. E. Fierz, A. Guyer, P. Niggli, J. P. Pfluger, Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, P. Scherrer, W. D. Treadwell, G. Trümpler; in Basel M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, C. Grob, W. Kuhn, T. Reichstein, M. Reinhard, E. Schlittler, E. Sorkin, A. Speiser und R. Wizinger.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Insbesondere aber danke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Erlenmeyer, und seinem Assistenten, Herrn Dr. B. Prijs, für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

